

Doc. 1-1 on ss 8 from WPIL using MAX

©Derwent Information

Prepn. of solid, free-flowing compsn. for prodn. of body cleansing materials - comprises drying and granulating aq. surfactant paste with abrasive material in fluidised bed giving stability against bacterial attack, etc.

Patent Number : WO9617922
International patents classification : C11D-011/00 C11D-017/00 A61K-007/50 B01J-002/16 C11D-003/12 C11D-003/382
• Abstract :

WO9617922 A A solid, free-flowing compsn. is prepd. by drying and simultaneous granulation of aq. surfactant pastes together with abrasive bodies, in a fluidised bed.

USE - The compsn. is used in the prodn. of materials for body cleaning (claimed), e.g. for removing oil, esp. as a powder for washing the hands.

ADVANTAGE - The compsn. is stabilised against bacterial attack, releases the tenside slowly, and gives a smoother feel to the skin. (Dwg.0/0)

• Publication data :

Patent Family : WO9617922 A1 19960613 DW1996-29 C11D-011/00 Ger 31p * AP: 1995WO-EP04682 19951129 DSNW: US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE EP-796318 B1 19990331 DW1999-17 C11D-011/00 Ger FD: Based on WO9617922 AP: 1995EP-0941037 19951129; 1995WO-EP04682 19951129 DSR: DE ES FR IT DE59505534 G 19990506 DW1999-24 C11D-011/00 FD: Based on EP-796318; Based on WO9617922 AP: 1995DE-5005534 19951129; 1995EP-0941037 19951129; 1995WO-EP04682 19951129

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA

Inventor(s) : ASSMANN G; BECKER A; KISCHKE D; SCHMID K; SYLDATH A

DE4443644

A1 19960613 DW1996-29

C11D-017/00 9p AP: 1994DE-4443644 19941208 ES2131875 T3 19990801 DW1999-37 C11D-011/00 FD: Based on EP-796318 AP: 1995EP-0941037 19951129 EP-796318 A1 19970924 DW1997-43 C11D-011/00 Ger FD: Based on WO9617922 AP: 1995EP-0941037 19951129; 1995WO-EP04682 19951129 DSR: DE ES FR IT

Priority n° : 1994DE-4443644 19941208

Covered countries : 17

Publications count : 6

Cited patents : DE2843517; DE4127323; DE4304062; EP-191396; US5286400; WO9201036; WO9209265

• Accession codes :

Accession N° : 1996-287168 [29]
Sec. Acc. n° CPI : C1996-091873

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A12-V04C D08-B09A
Derwent Classes : A95 A96 D21 E16 E17

• Update codes :

Basic update code : 1996-29
Equiv. update code : 1996-29; 1997-43; 1999-17; 1999-24; 1999-37

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 44 43 644 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 11 D 17/00
A 61 K 7/50

②1 Aktenzeichen: P 44 43 644.0
②2 Anmeldetag: 8. 12. 94
④3 Offenlegungstag: 13. 6. 96

DE 44 43 644 A 1

⑦1 Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:
Kischkel, Ditmar, 40789 Monheim, DE; Aßmann,
Georg, Dr., 41363 Jüchen, DE; Becker, Anke, 45359
Essen, DE; Schmid, Karl-Heinz, Dr., 40822 Mettmann,
DE; Syldath, Andreas, Dr., 40589 Düsseldorf, DE

⑤4 Feste, rieselfähige Zubereitungen

⑤7 Es werden neue feste, rieselfähige Zubereitungen vorgeschlagen, die man erhält, indem man wäßrige Tensidpasten zusammen mit Reibkörpern in der Wirbelschicht trocknet und gleichzeitig granuliert. Die Produkte eignen sich beispielsweise als Handwaschpulver und verleihen der Haut ein angenehmes Glättegefühl.

DE 44 43 644 A 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft feste, rieselfähige Zubereitungen, die man durch Wirbelschichtgranulierung von wäßrigen Tensidpasten in Gegenwart von Reibkörpern erhält, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Körperreinigungsmitteln.

Stand der Technik

Zur Reinigung insbesondere von ölverschmutzten Körperteilen haben sich in der Vergangenheit Handwaschpasten als sehr nützlich erwiesen, die neben Tensiden, Abrassivstoffe und Lösungsmittel enthalten. Ein Problem beim Einsatz dieser Pasten besteht jedoch darin, daß sie nur innerhalb eines vergleichsweise engen Temperaturbereiches anwendbar sind und beispielsweise bei höheren Temperaturen zur Phasentrennung neigen, während sie bei niedrigeren Temperaturen erstarren. Außerdem zeigen sie wegen des vergleichsweise geringen Tensidgehaltes eine erhebliche Tendenz zur Verkeimung.

In der Vergangenheit hat man daher versucht, anstelle von Pasten oder Gelen feste, pulverförmige Anbierungsformen zur Verfügung zu stellen, die zusammen mit Wasser auf die Hautoberfläche aufgetragen werden. Hierbei tritt jedoch das Problem auf, daß sich die hautmilden Tenside, die für derartige Formulierungen als tensidische Einsatzstoffe in Betracht kommen wie beispielsweise Sulfosuccinate, Fettalkoholethersulfate oder Alkylglucoside nicht ohne weiteres in wasserfreie Formen überführen lassen. Nach klassischen Verfahren getrocknete wäßrige Pasten dieser Tenside verklumpen leicht und haben die Tendenz unter Aufnahme von Wasser wieder in pastöse Formen überzugehen.

Die Aufgabe der Erfindung hat daher darin bestanden, neue feste, rieselfähige Zubereitungen mit einem Gehalt an Tensiden, insbesondere Sulfosuccinaten, Fettalkoholethersulfaten und/oder Alkylglucosiden einerseits und Reibkörpern andererseits zur Verfügung zu stellen, die frei von den geschilderten Nachteilen sind und die sich für die Herstellung besonders hautverträglicher Körperreinigungsmittel eignen.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind feste, rieselfähige Zubereitungen, die man erhält, indem man wäßrige Tensidpasten zusammen mit Reibkörpern in der Wirbelschicht trocknet und gleichzeitig granuliert.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die gemeinsame Trocknung von wäßrigen Tensidpasten und Reibkörpern in der Wirbelschicht zu Granulaten mit einem schalenförmigen Aufbau führt, die den "Wirkstoff" — also das Tensid — nicht schlagartig, sondern dosiert freisetzen. Hierdurch wird der bei üblichen Produkten bekannte Effekt, daß nach längerem Einwirken der Paste nur noch der Reibkörper auf der Hautoberfläche verbleibt, zuverlässig vermieden. Da die Wirbelschichtgranulierung zu einer zusätzlichen Verrundung der Reibkörper führt, wird bei Anwendung der erfindungsgemäßen Zubereitungen ein verbessertes Glättegefühl erreicht.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung fester, rieselfähiger Zubereitungen, bei dem man wäßrige Tensidpasten zusammen mit Reibkörpern in der Wirbelschicht trocknet und gleichzeitig granuliert.

Tensidpasten

Grundsätzlich kann das erfindungsgemäße Verfahren auf praktisch alle wäßrigen Tensidsysteme angewendet werden. Bevorzugt sind jedoch wäßrige Pasten derjenigen Systeme, die sich auf anderem Wege nicht oder nur mit hohem technischen Aufwand in eine feste, rieselfähige Form bringen lassen und zudem gute anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen. Aus diesem Grunde sind wäßrige Pasten von Fettalkoholsulfaten, Fettalkoholethersulfaten, Sulfosuccinaten, Fettalkoholpolyglycolethern, Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden, Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden und/oder Betainen bevorzugt. Die Pasten können dabei einen Feststoffgehalt von 25 bis 70 und vorzugsweise 40 bis 60 Gew.-% aufweisen.

Fettalkoholsulfate

Unter Fettalkoholsulfaten sind die Sulfatierungsprodukte primärer Alkohole zu verstehen, die der Formel (I) folgen,



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkyl- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammium oder Glucammium steht.

Typische Beispiele für Fettalkoholsulfate, die Sinne der Erfindung Anwendung finden können, sind die Sulfatierungsprodukte von Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technischen

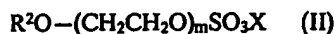
Gemischen, die durch Hochdruckhydrierung technischer Methylesterfraktionen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Die Sulfatierungsprodukte können vorzugsweise in Form ihrer Alkalisalze, und insbesondere ihrer Natriumsalze eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Alkylsulfate auf Basis von C_{16/18}-Talgfettalkoholen bzw. pflanzlicher Fettalkohole vergleichbarer C-Kettenverteilung in Form ihrer Natriumsalze.

5

Fettalkoholethersulfate

Fettalkoholethersulfate ("Ethersulfate") stellen bekannte anionische Tenside dar, die großtechnisch durch SO₃- oder CSA-Sulfatierung von Fettalkoholpolyglycolethern und nachfolgende Neutralisation hergestellt werden. Im Sinne der Erfindung kommen Ethersulfate in Betracht, die der Formel (II) folgen,

10



in der R¹ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, n für Zahlen von 1 bis 10 und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht.

15

Typische Beispiele sind die Sulfate von Anlagerungsprodukten von durchschnittlich 1 bis 10 und insbesondere 2 bis 5 Mol Ethylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technische Mischungen, in Form ihrer Natrium- und/oder Magnesiumsalze. Die Ethersulfate können dabei sowohl eine konventionelle als auch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Ethersulfaten auf Basis von Addukten von im Mittel 2 bis 3 Mol Ethylenoxid an technische C_{12/14}- bzw. C_{12/18}-Kokosfettalkoholfractionen in Form ihrer Natrium- und/oder Magnesiumsalze.

20

25

Sulfosuccinate

Sulfosuccinate, die auch als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden, stellen bekannte anionische Tenside dar, die nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Sie folgen der Formel (III),

30



|

35



in der R³ für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R⁴ für R³ oder X, x und y unabhängig voneinander für 0 oder Zahlen von 1 bis 10 und X für ein Alkali- oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht.

40

Zu ihrer Herstellung geht man üblicherweise von Maleinsäure, vorzugsweise aber Maleinsäureanhydrid aus, die im ersten Schritt mit gegebenenfalls ethoxylierten primären Alkoholen verestert werden. An dieser Stelle kann durch Variation von Alkoholmenge und Temperatur das Mono-/Diester-Verhältnis eingestellt werden. Im zweiten Schritt erfolgt die Anlagerung von Bisulfit, die üblicherweise im Lösungsmittel Methanol durchgeführt wird. Neuere Übersichten zu Herstellung und Verwendung von Sulfosuccinaten sind beispielsweise von T.Schoenberg in Cosia.Toil. 104, 105 (1989), J.A.Milne in R.Soc.Chem. (Ind.Appl.Surf.II) 77, 77 (1990) sowie W.Hreczuch et al. in J.A.M.Oil.Chem.Soc. 70, 707 (1993) erschienen.

45

Typische Beispiele sind Sulfobernsteinsäuremono- und/oder -diester in Form ihrer Natriumsalze, die sich von Fettalkoholen mit 8 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 bzw. 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten; die Fettalkohole können dabei mit durchschnittlich 1 bis 10 und vorzugsweise 1 bis 5 Mol Ethylenoxid verethert sein und dabei sowohl eine konventionelle als auch vorzugsweise eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Exemplarisch genannt seien Di-n-octylsulfosuccinat und Monolauryl-3EO-sulfosuccinat in Form ihrer Natriumsalze.

50

55

Fettalkoholpolyglycolether

Fettalkoholpolyglycolether stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die großtechnisch durch Alkoxylierung von Fettalkoholen in Gegenwart von sauren, vorzugsweise jedoch alkalischen Katalysatoren hergestellt werden. Dabei kann es sich bei den Polyglycolethern um Ethylenoxid (EO)-, Propylenoxid (PO)- oder EO/PO-Addukte — letztere mit Random- oder Blockverteilung — handeln. Im Sinne der Erfindung kommen Fettalkoholpolyglycolether der Formel (IV) in Betracht,

60



in der R⁵ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und z für Zahlen von 1 bis 10 steht.

65

Typische Beispiele sind Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 1 bis 10 und insbesondere 3 bis 7 Mol

Ethylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Is tridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Is stearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technische Mischungen, in Form ihrer Natrium- und/oder Magnesiumsalze. Die Polyglycol ether können dabei sowohl eine konventionelle als auch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Addukten von durchschnittlich 3 bis 7 Mol Ethylenoxid an technische Kokosfettalkohole bzw. Oleylalkoholfraktionen.

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside

Alkyl- und Alkenyloligoglykoside stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können und der Formel (V) folgen,



in der R^6 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für eine Zahl von 1 bis 10 steht. Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside.

Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (V) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte $p = 1$ bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt.

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^6 kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese anfallen. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C_8-C_{10} (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C_8-C_{18} -Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C_{12} -Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer $C_{9/11}$ -Oxalkohole (DP = 1 bis 3).

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^6 kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem $C_{12/14}$ -Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide

Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide stellen ebenfalls bekannte nichtionische Tenside dar und folgen der Formel (VI),



in der R^7CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^8 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.

Bei den Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können. Hinsichtlich der Verfahren zu ihrer Herstellung sei auf die US-Patentschriften US 1985424, US 2016962 und US 2703798 sowie die Internationale Patentanmeldung wo 92/06984 verwiesen. Eine Übersicht zu diesem Thema von H. Kelkenberg findet sich in Tens. Surf. Det. 25, 8 (1988).

Vorzugsweise leiten sich die Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Die bevorzugten Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide stellen daher Fettsäure-N-alkylglucoside dar, wie sie durch die Formel (VII) wiedergegeben werden:



Vorzugsweise werden als Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide Glucamide der Formel (VII) eingesetzt, in der R^8 für Wasserstoff oder eine Amingruppe steht und R^7CO für den Acylrest der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinssäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure bzw. derer technischer Mischungen steht. Besonders bevorzugt sind Fettsäure-N-alkylglucamide der Formel (VII), die durch reduktive Aminierung von Glucose mit Methylamin und anschließende Acylierung mit Laurinsäure oder $C_{12/14}$ -Kokosfettsäure bzw. einem entsprechenden Derivat erhalten werden. Weiterhin können sich die Polyhydroxyalkylamide auch von Maltose und Palatinose ableiten.

Betaine

Betaine stellen bekannte Tenside dar, die überwiegend durch Carboxyalkylierung, vorzugsweise Carboxymethylierung von aminischen Verbindungen hergestellt werden. Vorzugsweise werden die Ausgangsstoffe mit Halogencarbonsäuren oder deren Salzen, insbesondere mit Natriumchloracetat kondensiert, wobei pro Mol Betain ein Mol Salz gebildet wird. Ferner ist auch die Anlagerung von ungesättigten Carbonsäuren wie beispielsweise Acrylsäure möglich. Zur Nomenklatur und insbesondere zur Unterscheidung zwischen Betainen und "echten" Amphotensiden sei auf den Beitrag von U. Ploog in Seifen-Öle-Fette-Wachse, 198, 373 (1982) verwiesen. Weitere Übersichten zu diesem Thema finden sich beispielsweise von A.O'Lennick et al. in KAPPI, Nov. 70 (1986), S. Holzman et al. in Tens. Det. 23, 309 (1986), R. Bibo et al. in Soap Cosm. Chem. Spec. Apr. 46 (1990) und P. Ellis et al. in Euro Cosm. 1, 14 (1994).

Beispiele für geeignete Betaine stellen die Carboxyalkylierungsprodukte von sekundären und insbesondere tertiären Aminen dar, die der Formel (VIII) folgen,



in der R^9 für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^{10} für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R^{11} für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, b für Zahlen von 1 bis 6 und Y für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall oder Ammonium steht.

Typische Beispiele sind die Carboxymethylierungsprodukte von Hexylmethylamin, Hexyldimethylamin, Octyldimethylamin, Decyldimethylamin, Dodecylmethylamin, Dodecyldimethylamin, Dodecylethylmethylamin, $C_{12/14}$ Kokosalkyldimethylamin, Myristyldimethylamin, Cetyldimethylamin, Stearyldimethylamin, Stearylethylmethylamin, Oleyldimethylamin, $C_{16/18}$ -Talgalkyldimethylamin sowie deren technische Gemische.

Weiterhin kommen auch Carboxyalkylierungsprodukte von Amidoaminen in Betracht, die der Formel (IX) folgen,



in der $R^{12}CO$ für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen, a für Zahlen von 1 bis 3 steht und R^{10} , R^{11} , b und Y die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Typische Beispiele sind Umsetzungsprodukte von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, namentlich Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinssäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Gemische, mit N,N-Dimethyl-Aminoethylamin, N,N-Dimethylaminopropylamin, N,N-Diethylaminoethylamin und N,N-Diethylaminopropylamin, die mit Natriumchloracetat kondensiert werden. Bevorzugt ist der Einsatz eines Kondensationsproduktes von C_{8/18}-Kokosfettsäure-N,N-dimethylaminopropylamid mit Natriumchloracetat.

Weiterhin kommen als geeignete Ausgangsstoffe für die im Sinne der Erfindung einzusetzenden Betaine auch Imidazoline in Betracht, die der Formel (X) folgen,



in der R¹³ für einen Alkylrest mit 5 bis 21 Kohlenstoffatomen, R¹⁴ für eine Hydroxylgruppe, einen OCOR¹³- oder NHCOR¹³-Rest und c für 2 oder 3 steht. Auch bei diesen Substanzen handelt es sich um bekannte Stoffe, die beispielsweise durch cyclisierende Kondensation von 1 oder 2 Mol Fettsäure mit mehrwertigen Aminen wie beispielsweise Aminoethylethanolamin (AEEA) oder Diethylentriamin erhalten werden können. Die entsprechenden Carboxyalkylierungsprodukte stellen Gemische unterschiedlicher offenkettiger Betaine dar.

Typische Beispiele sind Kondensationsprodukte der oben genannten Fettsäuren mit AEEA, vorzugsweise Imidazoline auf Basis von Laurinsäure oder wiederum C_{12/14}-Kokosfettsäure, die anschließend mit Natriumchloracetat betainisiert werden.

Reibkörper

Als geeignete Reibkörper kommen beispielsweise Holzmehl, geriebener Bimstein, Nußschalen- und/oder Pflanzenfasermahlgut in Betracht. Typische Beispiele sind gemahlene Holzfaserstoffe (Lignocell® BK 40/90, lichte Maschenweite 150 µm max. 95%), Walnußschalengranulat (UNG 300, Rettenmaier & Co, Ellwangen/FRG, Partikelbereich 170 bis 230 µm) oder geschrotete Rückstände aus der Maisgewinnung. Es können auch gemahlene Kunststoffe eingesetzt werden, sofern diese unter den Bedingungen der Wirbelschicht nicht schmelzen. Die Tenside — bezogen auf Feststoffgehalt — und die Reibkörper können im Gewichtsverhältnis 60 : 40 bis 5 : 95, vorzugsweise 50 : 50 bis 10 : 90 eingesetzt werden.

Insbesondere bei Einsatz größerer Mengen Reibkörper können diese durch die Zugabe von anorganischen und/oder organischen Salzen als Co-Trägern partiell substituiert werden. Hierfür kommen Salze wie beispielsweise Alkali- und/oder Erdalkalisulfate, -Chloride, -Hydrogencarbonate, neutrale Silicate sowie Citrate in Betracht, solange die unter ihrer Mitverwendung hergestellten Zubereitungen auf der Haut einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 9, vorzugsweise 7 bis 8 aufweisen.

Zusatzstoffe

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können als Zusatzstoffe beispielsweise Emulgatoren und/oder Schaumbooster enthalten. Typische Beispiele für geeignete O/W- bzw. W/O-Emulgatoren sind gehärtetes und ethoxyliertes Ricinusöl, Polyglycerinfettsäureester oder Polyglycerinpolyricinoleate. Als Schaumbooster eignen sich z. B. Fettsäurealkanolamide. Sofern die Zusatzstoffe unter den Bedingungen der Wirbelschicht thermisch stabil sind, können sie dem Gut bereits vor der Granulierung/Trocknung zugegeben werden. Falls dies nicht der Fall ist, wie beispielsweise bei Farb- und Duftstoffen, können sie auch nachträglich (z. B. durch Versprühen) auf das Gut gebracht werden. Der Anteil der Zusatzstoffe kann 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-% — bezogen auf das resultierende Granulat — betragen.

Wirbelschichtgranulierung

Unter der Wirbelschicht- oder SKET-Granulierung versteht der Fachmann ein kontinuierliches oder diskontinuierliches Verfahren, bei dem man wäßrige Tensidpasten gleichzeitig trocknet und in stückige Form bringt. Der Granulation wird kontinuierlich Reibkörper zugeführt, auf den die wäßrige Tensidpaste aufgesprüht wird. Bevorzugt eingesetzte Wirbelschicht-Apparate besitzen Bodenplatten mit Abmessungen von 0,4 bis 5 m. Vorzugsweise wird die SKET-Granulierung bei Wirbelluftgeschwindigkeiten im Bereich von 1 bis 8 m/s durchgeführt. Der Austrag der Granulate aus der Wirbelschicht erfolgt vorzugsweise über eine Größenklassierung der Granulate. Die Klassierung kann beispielsweise mittels einer Siebvorrichtung oder durch einen entgegengeführten Luftstrom (Sichterluft) erfolgen, der so reguliert wird, daß erst Teilchen ab einer bestimmten Teilchengröße

aus der Wirbelschicht entfernt und kleinere Teilchen in der Wirbelschicht zurückgehalten werden.

Üblicherweise setzt sich die einströmende Luft aus der beheizten oder unbeheizten Sichterluft und der beheizten Bodenluft zusammen. Die Bodenlufttemperatur liegt dabei zwischen 80 und 180, vorzugsweise 90 und 140°C, wobei es gerade im Hinblick auf die Mitverwendung von Zuckertensiden empfehlenswert ist, die Temperatur der Masse in der Wirbelschicht auf 70 bis 90°C zu begrenzen. Vorteilhafterweise wird weiterhin zu Beginn der SKET-Granulierung eine Startmasse, beispielsweise der Reibkörper oder ein SKET-Granulat aus einem früheren Versuchsansatz, vorgelegt. In der Wirbelschicht verdampft das Wasser aus den Tensidpasten, wobei angetrocknete bis getrocknete Keime entstehen, die mit weiteren Mengen Tensid umhüllt, granuliert und wiederum gleichzeitig getrocknet werden.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die festen Zubereitungen weisen einen Wassergehalt von unter 5 und vorzugsweise unter 1 Gew.-% auf, sind sehr gut rieselfähig und gegen Verkeimung stabilisiert. Sie eignen sich zur Herstellung von Körperreinigungsmitteln wie insbesondere Handwaschpulvern. Sie können auch in lösungsmittelhaltige Formulierungen eingearbeitet werden und dann zur Herstellung von Handwaschpasten dienen.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

Beispiele

I. Einsatzstoffe

- A1) Di-Natrium Laurethsulfosuccinat (Texapon® SB3)
- A2) Coco Betaine (Dehyton® AB 30)
- A3) Decyl Polyglucose (Plantaren® 2000)
- A4) Kokosfettsäure-N-methylglucamid
- A5) Natrium Laurethsulfat (and) Magnesium Laurethsulfat (Texapon® ASV)
- A6) Kokosalkoholsulfat-Natriumsalz (Sulfofon® KT 115)
- A7) Kokosalkohol + 3EO-Addukt (Dehydol® LT3)
- A8) Oleylalkohol + 7EO-Addukt (Eumulgin® WM7)
- B1) Walnußschalengranulat (UNG 300)
- B2) Natriumsulfat
- C1) Kokosfettsäurediethanolamid (Comperlan®) KD

Die tensidischen Einsatzstoffe A1 bis A8 sowie der Zusatzstoff C1 sind Produkte der Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG. Die Stoffe A1 bis A7 und C1 wurden als wäßrige Pasten mit einem Feststoffgehalt von 30 bis 55 Gew.-% eingesetzt, die Stoffe A7 und A8 sind wasserfrei, jedoch flüssig.

Der Reibkörper B1 stellt ein Produkt der Firma J.Rettenmaier, Ellwangen/FRG dar. Die Rezepturen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt (Angaben als Gew.-% bezogen auf Feststoff).

Tabelle 1

Rezepturbeispiele

R	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	B1	B2	C1
R1	10	-	-	-	-	-	-	-	90	-	-
R2	-	5	5	-	-	-	-	-	45	45	-
R3	-	20	-	-	20	-	-	-	60	-	-
R4	15	-	5	-	-	-	-	-	60	20	-
R5	15	-	-	5	-	-	-	-	70	30	-
R6	10	10	-	-	-	10	-	-	50	20	-
R7	10	-	-	-	-	30	-	-	60	-	-
R8	35	-	-	-	-	-	-	10	40	-	5
R9	20	5	5	-	-	-	10	-	45	-	5

II. Herstellung der SKET-Granulate in der Wirbelschicht

Zur Herstellung der Granulate wurde der Reibkörper in der Granulationsanlage vorgelegt und das Tensid bzw. die Tensidpaste aufgesprüht. Während des Prozesses wurde laufen Reibkörper zudosiert, bis hinsichtlich der angestrebten Rezepturen R1 bis R9 ein stationärer Zustand erreicht wurde.

Kenndaten des Verfahrens

Wirbelschicht,	
– Durchmesser	400 mm
– Fläche	0,13 m ²
– Luftgeschwindigkeit	3,8 m/s
Temperatur,	
– Bodenluft	132°C
– Sichterluft	20°C
– Luftaustritt	73°C
– Schichtmasse	82°C
Luftstrom	1300 m ³ /h
Luftbeladung	11 g H ₂ O/kg Luft
Durchsatz,	
– Tensid	33,3 kg/h
– Reibkörper	90 kg/h
– Startmasse (Reibkörper)	20 kg

Es wurden in allen Fällen staubfreie, rieselfähige Granulate erhalten. Die Siebanalyse für das Produkt entsprechend Rezepturbeispiel R1 lautet:

> 1,6 mm	9,7 Gew.-%
0,8 mm	45,3 Gew.-%
0,6 mm	22,1 Gew.-%
0,4 mm	17,5 Gew.-%
0,2 mm	4,6 Gew.-%
< 0,1 mm	0,8 Gew.-%

Patentansprüche

1. Feste, rieselfähige Zubereitung, dadurch erhältlich, daß man wäßrige Tensidpasten zusammen mit Reibkörpern in der Wirbelschicht trocknet und gleichzeitig granuliert.
2. Verfahren zur Herstellung fester, rieselfähiger Zubereitungen, bei dem man wäßrige Tensidpasten 5 zusammen mit Reibkörpern in der Wirbelschicht trocknet und gleichzeitig granuliert.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Tenside einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Fettalkoholsulfaten, Fettalkoholethersulfaten, Sulfosuccinaten, Fettalkoholpolyglycoethern, Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden, Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden und/oder Betainen. 10
4. Verfahren nach den Ansprüchen 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß man wäßrige Tensidpasten mit einem Feststoffgehalt von 25 bis 70 Gew.-% einsetzt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Reibkörper einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von geriebenem Bimstein, Holzmehl, Nußschalen- und/oder Pflanzenfasermahlgut. 15
6. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Tenside — bezogen auf Feststoffgehalt — und die Reibkörper im Gewichtsverhältnis 60 40 bis 5 : 95 einsetzt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Zusatzstoffe Emulgatoren und/oder Schaumbooster einsetzt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zusatzstoffe in Mengen von 1 bis 20 10 Gew.-% — bezogen auf das resultierende Granulat — einsetzt.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Temperatur der Masse in der Wirbelschicht auf 70 bis 90°C begrenzt.
10. Verwendung von festen, rieselfähigen Zubereitungen nach Anspruch 1 zur Herstellung von Körperreinigungsmitteln. 25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)